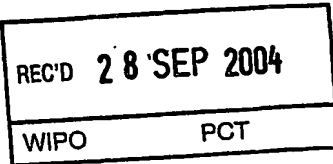


**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 40 330.2

Anmeldetag: 29. August 2003

Anmelder/Inhaber: Röhm GmbH & Co KG, 64293 Darmstadt/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Synthese von Copolymeren zur Herstellung von Polymethacrylimiden

IPC: C 08 F, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 5. März 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wallner

Verfahren zur Synthese von Copolymeren zur Herstellung von Polymethacrylimiden

Technisches Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Copolymere auf der Basis von (Meth)acrylamiden und (Meth)acrylestern, welche durch radikalische Polymerisation in einem wasserhaltigen Verdünnungsmittel hergestellt werden. Diese Copolymere können als Formmasse zur Herstellung von Polymethacrylimidschaumstoffen oder -formmassen verwendet werden.

Stand der Technik

Polymethacrylimide finden in zwei Formen der Derivatisierung großtechnische Anwendung. Zum einen ist hier das Poly-N-methylmethacrylimid (PMMI) zu nennen, welches unter dem Handelsnamen PLEXIMID® erhältlich ist. PMMI ist ein hochwärmeformbeständiger, transparenter Kunststoff mit hoher UV-Stabilität. PMMI findet als spritzgießbare Formmasse z.B. im Automobilbereich Anwendung. Die Herstellung von PMMI-Formmasse erfolgt durch eine polymeranaloge Umsetzung von Polymethylmethacrylat-Formmasse mit Methylamin in einem Extruder.

Bei dem zweiten großtechnisch verfügbaren Polymethacrylimidtyp handelt es sich um die unsubstituierte Variante, d.h. es liegt keine N-Alkylierung vor. Dieses wird daher einfach als Polymethacrylimid (PMI) bezeichnet. Die Herstellung erfolgt im Gußverfahren, weshalb PMI im Gegensatz zu PMMI hohe Polymerisationsgrade besitzt und nicht mehr schmelzbar ist. PMI findet als hochwärmeformbeständiger, kriechfester Schaum breite Anwendung bei Sandwichkonstruktionen und ist unter dem Handelsnamen ROHACELL® erhältlich.

Die Herstellung von PMI-Schaum erfolgt im Gussverfahren (DE 3346060). Hierbei werden die Monomere Methacrylsäure und Methacrylnitril mit Initiatoren, Treibmitteln und gegebenenfalls anderen Monomeren oder Additiven gemischt und in eine Kammer aus Glas und/oder Metallplatten gefüllt, die mit einer Dichtschnur auf einem bestimmten Abstand gehalten werden. Diese Kammer wird in einem Wasserbad mit definierter Temperatur versenkt und das erhaltene Copolymerisat in einem zweiten Schritt durch Erhitzen auf Temperaturen zwischen 150°C und 250°C in ein Polymethacrylimid umgesetzt und gleichzeitig geschäumt. Problematisch ist hierbei, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit von Methacrylsäure wesentlich höher als die von Methacrylnitril ist, weshalb während der Polymerisation zuerst die Methacrylsäure reagiert, so dass ein Gemisch aus Copolymeren mit deutlich unterschiedlichen Zusammensetzungen erhalten wird. Weiterhin ist die Abführung der Polymerisationswärme beim Gußverfahren schwierig. Vor allem mit steigender Polymerisatdicke (>20 mm) kann bei unzureichender Wärmeabfuhr oder zu hoher Polymerisationstemperatur eine unkontrollierte Polymerisation eintreten, die eine Zerstörung des Materials und eventuell auch seiner unmittelbaren Umgebung zur Folge hat. Die gewählten Polymerisationstemperaturen und damit -geschwindigkeiten müssen bei dem Kammerverfahren daher so niedrig eingestellt werden, dass die Polymerisationsdauer je nach Dicke mehr als eine Woche betragen kann.

In JP 04170408 und in EP532023 wird die Herstellung von PMI-Schäumen beschrieben. Zunächst wird durch Massepolymerisation ein Copolymerisat aus tert-Butylmethacrylat, Methacrylsäure und Methacrylnitril hergestellt. Durch die Verwendung von tert-Butylmethacrylat, das beim Erhitzen Isobuten abspaltet, kann dabei auf den Zusatz von weiteren Treibmitteln verzichtet werden. Auch dieses Verfahren hat zwei Nachteile: Erstens handelt es sich wie oben um ein Gussverfahren, was die bereits diskutierten Probleme mit der Wärmeabfuhr mit sich bringt. Zweitens lassen die beanspruchten Zusammensetzungen auf der Basis von Methacrylnitril keine Substitution des Imid-Wasserstoffatoms durch andere funktionelle Gruppen zu.

Ein weiteres bekanntes Verfahren, das bereits einige der oben genannten Probleme lösen konnte, ist die in WO03/033556 beschriebene Herstellung von N-substituierten Polymethacrylimiden in einem wasserhaltigen Verdünnungsmittel in Gegenwart von Cyclodextrinen. Das dort beschriebene Verfahren hat aber den Nachteil, dass die dort zur Polymerisation notwendigen Cyclodextrine in relativ hohen Konzentrationen von 150mol% bezogen auf 100 mol% Monomere und mehr eingesetzt werden müssen und anschließend aufwändig vom Polymerisat abgetrennt werden müssen. Darüber hinaus kann unsubstituiertes Methacrylamid nicht eingesetzt werden, denn dieses Monomer ist zu polar, um eine Einschlussverbindung mit den Cyclodextrinen einzugehen.

Aufgabe

Aufgabe ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung einer Formmasse zu entwickeln, die durch Erhitzen zu einem PMI-Schaum weiterverarbeitet werden kann. Das Verfahren soll eine ausreichende Wärmeabführung gewährleisten und damit die Herstellung großer Mengen in kurzer Zeit möglich machen.

Ferner soll das Verfahren die Möglichkeit der Substitution des Imid-Wasserstoffatoms von Polymethacrylimid ermöglichen, um die Schaumeigenschaften durch die Wahl der Seitenketten gezielt zu beeinflussen. Nicht zuletzt sollen im Rahmen des Verfahrens Monomere zur Reaktion gebracht werden, die im Gegensatz zu dem Comonomerpaar Methacrylsäure/Methacrylnitril über eine vergleichbare Reaktivität verfügen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sollen daher vorzugsweise Monomere verwendet werden, die ideal statistische Copolymere liefern ($r_1 \approx 1$, $r_2 \approx 1$, r_1 und r_2 sind die Copolymerisationsparameter) oder sogar zu alternierenden Copolymerisaten neigen ($r_1, r_2 \approx 0$). Um aufwändige Reinigungsschritte des Polymerisats zu vermeiden, soll darüber hinaus auf den Einsatz von Cyclodextrinen verzichtet werden.

Lösung

Die oben genannten Aufgaben können durch eine Fällungs- oder eine Suspensionspolymerisation der Monomere in Gegenwart eines wäßrigen Verdünnungsmittels gelöst werden.

Durch die Durchführung der Polymerisation in Gegenwart einer wäßrigen Phase ist wegen der hohen Wärmekapazität des Wassers insbesondere im Vergleich zu der erwähnten Gusspolymerisation eine ausgezeichnete Wärmeabfuhr gewährleistet.

Bei einem erfindungsgemäßen Verfahren werden

(Meth)acrylamide $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}^1\text{CONHR}^2$ (A)

und Alkyl(meth)acrylester $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}^1\text{COOR}^5$ (B)

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (C) copolymerisiert.

Die Gruppe der (Meth)acrylamide (A) ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3$) umfasst neben dem wasserlöslichen Methacrylamid auch N-substituierte (Meth)acrylamide ($\text{R}^2 \neq \text{H}$). Dabei kann R^2 ein Alkyl- oder Arylrest mit bis zu 36 C-Atomen sein, der zusätzlich Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel-, und Phosphoratome in Form von typischen organischen Funktionalitäten, wie beispielsweise Ether-, Alkohol-, Säure-, Ester-, Amid-, Imid-, Phosphonsäure-, Phosphonsäureester, Phosphorsäureester, Phosphinsäure-, Phosphinsäureester-, Sulfonsäure-, Sulfonsäureester-, Sulfinsäure-, Sulfinsäureesterfunktion, Silicium-, Aluminium- und Boratome oder auch Halogene wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod enthalten kann. Als Beispiele für R^2 seien genannt, ohne hierauf beschränkt zu sein: Methyl, Ethyl, Propyl, 2-Propyl, Butyl, tert-Butyl, Hexyl, Ethylhexyl, Octyl, Dodecyl, Octadecyl, $-\text{R}^3\text{-PO}(\text{OR}^4)_2$, wobei R^3 ein Alkylrest mit bis zu 12 C-Atomen ist und R^4 ein Alkyl mit bis zu 4 C-Atomen ist,

Methylendimethylphosphonat, Methylendiethylphosphonat, Methylendiisopropylphosphonat. Ferner können auch Mischungen aus verschiedenen Methacrylamiden eingesetzt werden.

Als verzweigte Alkylmethacrylate (B) können neben tert-Butylmethacrylat ($R_5 = \text{tert-Butyl}$) z.B. auch iso-Propylmethacrylat ($R_5 = \text{iso-Propyl}$), sec-Butylmethacrylat ($R_5 = \text{iso-Butyl}$) oder auch Methacrylester längerkettiger sekundärer oder tertiärer Alkoholen ($R_5 = \text{Alkyl}$) verwendet werden. Auch die entsprechenden Alkylesteracrylate ($R_1 = H$) oder Mischungen der genannten Monomere sind verwendbar. Durch Copolymerisation mit einem oder mehreren weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren können die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Polymere variiert werden.

Die Polymerisation der Monomere (A) und (B) erfolgt nach Art einer Fällungs- oder einer Suspensionspolymerisation in einem wäßrigen Medium (C), vorzugsweise in Wasser. Unter dem Begriff wäßrigem Medium sollen im vorliegenden Zusammenhang Mischungen aus Wasser und damit mischbaren organischen Flüssigkeiten verstanden werden. Solche organischen Flüssigkeiten sind beispielsweise Glykole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, alkoxylierte C_1 – bis C_{20} – Alkohole, ferner Methanol, Ethanol, Isopropanol und Butanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon oder auch Mischungen. Falls die Polymerisation in Mischungen aus Wasser und mit Wasser mischbaren Lösemitteln erfolgt, so beträgt der Anteil an mit Wasser mischbaren Lösemitteln in der Mischung bis zu 45 Gew.-%. Vorzugsweise wird die Polymerisation jedoch in Wasser durchgeführt.

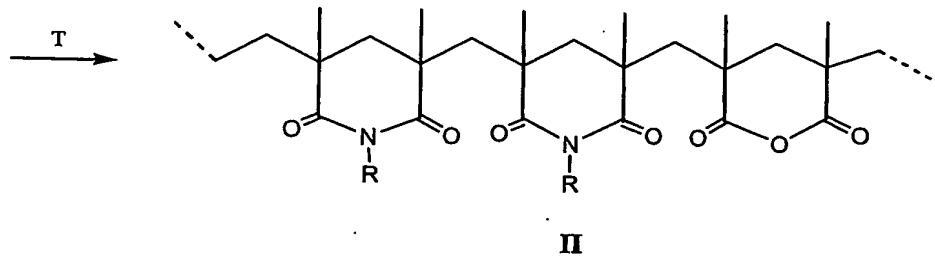
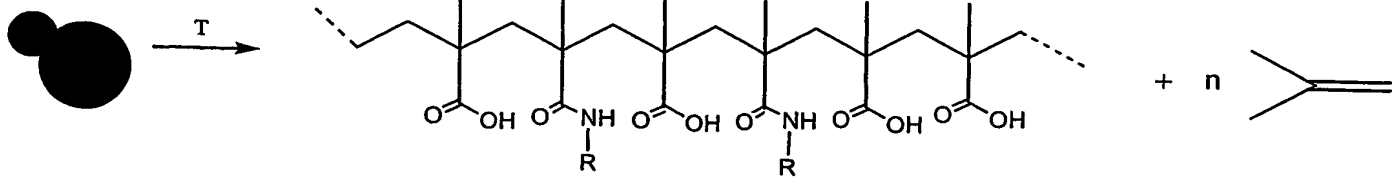
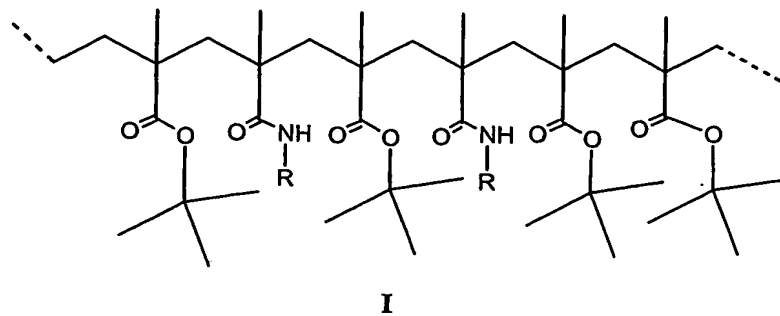
Die Fällungs- oder Suspensionspolymerisation der Monomeren erfolgt üblicherweise unter Sauerstoffausschluß bei Temperaturen von 10 bis 200 °C, vorzugsweise 20 bis 140 °C. Die Polymerisation kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Vorzugsweise dosiert man zumindest einen Teil der Monomere, Initiatoren und gegebenenfalls Regler während der Polymerisation gleichmäßig in das

Reaktionsgefäß, wobei die Mischung der Komponenten auch außerhalb des Reaktionsgefäßes kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen kann. Die Monomere und der Polymerisationsinitiator können jedoch bei kleineren Ansätzen im Reaktor vorgelegt und polymerisiert werden, wobei man gegebenenfalls durch Kühlen für eine ausreichend schnelle Abfuhr der Polymerisationswärme sorgen muss.

Als Polymerisationsinitiatoren kommen die bei radikalischen Polymerisationen üblicherweise verwendeten Verbindungen in Betracht, die unter den Polymerisationsbedingungen Radikale liefern, wie z.B. Peroxide, Hydroperoxide, Peroxodisulfate, Percarbonate, Peroxiester, Wasserstoffperoxid und Azoverbindungen. Beispiele für Initiatoren sind Wasserstoffperoxid, Dibenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxodicarbonat, Dilaurylperoxid, Methylethylketonperoxid, Acetylacetonperoxid, tert-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert-Butylperneodecanoat, tert-Amylperpivalat, tert-Butylperpivalat, tert-Butylperbenzoat, Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumperoxodisulfat, Azoisobutyronitril, 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril und 4,4'-Azobis(cyanovaleriansäure). Die Initiatoren werden üblicherweise in Mengen bis zu 15, vorzugsweise 0,02 bis 10 Gew-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere eingesetzt. Auch die Anwendung der bekannten Redoxinitiatoren, bei denen die reduzierende Komponente im molaren Unterschuss angewendet wird, sind geeignet. Bekannte Redoxinitiatoren sind beispielsweise Salze von Übergangsmetallen wie Eisen-II-sulfat, Kupfer-I-chlorid, Mangan-II-acetat, Vanadin-III-acetat. Als Redoxinitiatoren kommen weiterhin reduzierend wirkende Schwefelverbindungen, wie Sulfite, Bisulfite, Thiosulfate, Dithionite und Tetrathionate von Alkalimetallen und Ammoniumverbindungen oder reduzierend wirkende Phosphorverbindungen, in denen der Phosphor eine Oxidationszahl von 1 bis 4 hat, wie beispielsweise Natriumhypophosphit, phosphorige Säure und Phosphite in Betracht. Ferner können auch Mischungen der genannten Initiatoren bzw. Initiatorsysteme eingesetzt werden.

Um das Molekulargewicht der Polymerisate zu steuern, kann man die Polymerisation gegebenenfalls in Gegenwart von Reglern durchführen. Als Regler eignen sich beispielsweise Aldehyde wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd und Isobutyraldehyd, Ameisensäure, Ammoniumformiat, Hydroxylammoniumsulfat und Hydroxylammoniumphosphat. Weiterhin können Regler eingesetzt werden, die Schwefel in organisch gebundener Form enthalten, wie SH-Gruppen aufweisende organische Verbindungen wie Thioglykoesäure, Mercaptopropionsäure, Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptobutanol, Mercaptohexanol, Dodecylmercaptan und tert-Dodecylmercaptan. Als Regler können weiterhin Salze des Hydrazins wie Hydraziniumsulfat eingesetzt werden. Die Mengen an Regler, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren, betragen 0 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew-%.

Durch Erhitzen des Copolymeren auf 100 – 300 °C, gegebenenfalls unter Stickstoff-Atmosphäre oder im Vakuum, erhält man durch thermische syn-Eliminierung aus den tert-Butylester-Einheiten (I) Isobuten bzw. andere leichtflüchtige Eliminierungsprodukte aus den Alkylester-Einheiten. Die dabei entstehenden Säuregruppen reagieren zum Teil mit benachbarten Amidgruppen weiter und es resultiert ein Copolymer aus Imid-, Anhydrid-, Amid- und restlichen Alkylester-Einheiten (II).



R = -H, -Alkyl

Die thermische syn-Eliminierung ist bei Poly(tert-Butylmethacrylat) gegenüber der Depolymerisation favorisiert. Die Bildung von Methacrylsäure- und/oder Methacrylsäureanhydrid-Einheiten verhindert die Depolymerisation und somit den Abbau zu den jeweiligen Monomeren (G.Scott, Polymer Degradation and Stabilisation, 1. Polymers and Polymerisation, University Press, Cambridge, GB, 1985). Die Freisetzung von Isobuten kann auch durch Entschützung der Carbonsäure durch photogenerierte Säure PAG katalysiert werden, vgl. Chem.

Mater. 1996, 8, 2282-2290. Ebenso kann die Eliminierung durch saure Hydrolyse erfolgen (K. Matsumoto et al., J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 2001, Vol. 39, 86-92).

Die durch die thermische Eliminierung freigesetzten Alkene agieren als Treibmittel. Führt man die Reaktion in dünner Schicht durch, so diffundiert das Treibmittel ab und man erhält blasenfreie, farblose Filme, vgl. Angew. Makromol. Chem., II, 1970, 119, 91-108. Eine Schäumung kann erreicht werden, indem man aus dem Polymer vor dem Erhitzen z.B. durch Verpressen einen Block herstellt oder indem man das Polymer unter Druck aufschmilzt, so dass das entstehende Treibgas im Polymer gelöst bleibt. Letzteres kann beispielsweise durch Extrusion oder durch Schaumspritzguss erreicht werden.

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung beschriebene Polymerisation von Copolymeren aus (Meth)acrylsäureestern und (Meth)acrylamiden in Gegenwart von einem wässrigen Verdünnungsmittel hat im Vergleich zum Stand der Technik folgende Vorteile:

Durch die Polymerisation im Verdünnungsmittel Wasser bzw. in wässrigen Lösungsmittelgemischen ist jederzeit eine gute Abführung der Reaktionswärme gewährleistet, so dass die Polymerisationstemperatur auch bei hohen Umsetzungsgeschwindigkeiten in einem engen Rahmen eingehalten werden kann.

Die Polymerisation kann kostengünstig unter Normaldruck, falls erforderlich aber auch unter erhöhtem Druck oder im Vakuum durchgeführt werden.

Der weitgehende Verzicht auf organische Lösungsmittel ist wirtschaftlich und hat durch die Ressourcenschonung ökologische Vorteile. Auch unter dem Aspekt der Arbeitssicherheit ergeben sich Vorteile, da Wasser als Lösungsmittel vollkommen

unbedenklich ist und organische Lösungsmittel im Gemisch mit Wasser eine wesentliche Erniedrigung des Dampfdruckes erfahren, so dass sowohl die Belastung der Raumluft als auch die Brand- und Explosionsgefahr gemindert sind.

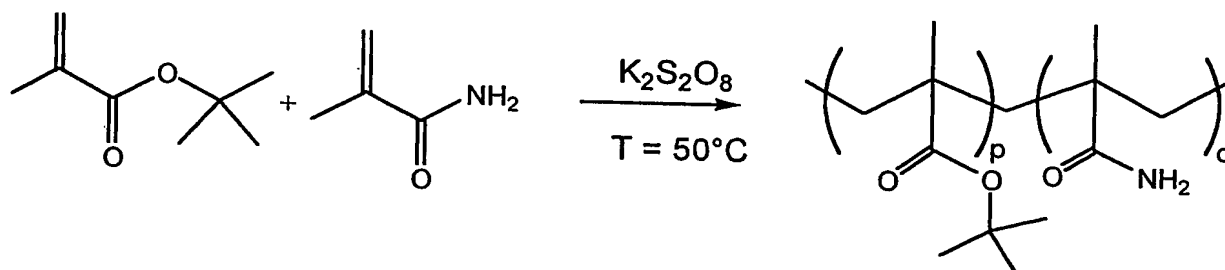
Da die resultierenden Copolymere im Verdünnungs- und Kühlmittel Wasser unlöslich sind, ist eine Abtrennung des Polymerisats auf technisch einfachem und kostengünstigem Wege zum Beispiel durch Filtration oder durch Zentrifugieren möglich. Da auf den Einsatz von Cyclodextrinen verzichtet werden kann, entfallen weitere Reinigungsschritte des Polymers.

Beim Erhitzen der Copolymere findet eine thermische syn-Eliminierung der sekundären bzw. tertiären Alkoholester statt. Die dabei entstehenden Alkene wirken als Treibmittel zur Schaumbildung. Eine Schäumung findet also ohne zusätzlichen Einsatz von Treibmitteln statt. Dennoch ist der Einsatz von zusätzlichen Treibmitteln wie beispielsweise Azodicarbonamid oder Harnstoff zur Regulierung der Schaumdichte möglich. Die Menge an zugesetztem Treibmittel beträgt üblicherweise 0 – 20 Gew.-%, kann aber auch höher sein.

Die Verwendung von (Meth)acrylamiden als Comonomere zu den (Meth)acrylestern bieten gegenüber der Copolymerisation von Methacrylnitril und (Meth)acrylestern den Vorteil, dass N-substituierte Imide zugänglich sind, indem man ein Wasserstoffatom am Stickstoff des (Meth)acrylamids substituiert.

Erfindungsgemäß hergestellte Polymere sind zur Herstellung von Schäumen oder von, auch N-substituierten, PMI-Formmassen geeignet.

BEISPIELE

Synthese von Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-N-methacrylamid)

Beispiel 1:

Ein 4 L-Dreihals-Kolben ausgestattet mit einem KPG-Rührer und einer Stickstoff-Zufuhr, wurde dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. 3400 mL im Ultraschallbad entgastes, destilliertes Wasser wurden in den Kolben eingebracht. Mit Hilfe einer Injektionsnadel wurde 10 Stunden lang Argon durch die Lösung geleitet. Nun wurden unter Argon-Gegenstrom 24.03 g (0.282 mol) Methacrylamid und 45.83 mL (0.282 mol) *tert*-Butylmethacrylat hinzugefügt. Der Reaktionsansatz wurde erneut unter starkem Rühren mehrmals entgast und mit Argon belüftet. Nach 1 h Rühren wurde das Reaktionsgemisch auf 40 °C erhitzt. Nun wurden 1 mL der Initiatorlösungen (Redox-Initiatoren K₂S₂O₈ und Na₂S₂O₅) in die Reaktionslösung pipettiert, so dass die Initiatorkonzentration bezogen auf die Monomere 1 mol-% betrug. Die Copolymerisation wurde nach 4 h durch Kühlen in einem Eisbad und durch Einpressen von Luft beendet. Das ausgefallene Copolymer wurde abfiltriert, mit 3 x 100 mL Wasser gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Das Copolymer wurde in einer Ausbeute von 80 % erhalten. Laut NMR wurde das Amid zu einem Anteil von 0.57 eingebaut. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht betrug 774 400 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht 383 500 g/mol und die Polydispersität 2.0. Die Glasübergangstemperatur des Copolymeren beträgt 125 °C.

Beispiel 2:

Die Herstellung und Polymerisation erfolgte analog zu Beispiel 1. Es wurden jedoch lediglich 0.41 g (4.8 mmol) Methacrylamid und 0.68 g (4.8 mmol) *tert*-Butylmethacrylat eingesetzt. Die Reaktion wurde in einem 250 mL-Dreihalskolben bei einer Temperatur von 50 °C durchgeführt. Die Polymerisation wurde nach 4 h abgebrochen. Das Copolymer wurde in einer Ausbeute von 30 % erhalten. Laut NMR wurde das Amid zu einem Anteil von 0.53 eingebaut. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht betrug 233 100 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht 107 900 g/mol und die Polydispersität 2.2. Die Glasübergangstemperatur des Copolymeren beträgt 122 °C.

Beispiel 3:

Ein 100 mL-Dreihals-Kolben ausgestattet mit einer Stickstoff-Zufuhr, wurde dreimal evakuiert und mit Stickstoff belüftet. Nun wurden die Initiatorlösungen (Redox-Initiatoren 0.215 g $K_2S_2O_8$ (0.8 mmol) und 0.15 g $Na_2S_2O_5$ in 23 mL Wasser) in den Dreihalskolben eingebracht. Der Reaktionsansatz wurde unter Stickstoff-Atmosphäre gerührt und auf die jeweilige Reaktionstemperatur erhitzt (Tabelle 1). 2.84 g (20 mmol) *tert*-Butylmethacrylat und 1.7 g (20 mmol) Methacrylamid wurden in 7 mL Methanol gelöst. Diese Mischung wurde tropfenweise innerhalb von 15 min zu der Initiatorlösung hinzuge tropft, während ein leichter Stickstoff-Strom durch die Lösung geleitet wurde. Die Copolymerisation wurde nach der jeweiligen Reaktionsdauer (Tabelle 1) durch Hinzufügen von 0.1 g Methylhydrochinon als Inhibitor beendet. Das ausgefallene Copolymer wurde abfiltriert, mit 200 mL Methanol gewaschen, abfiltriert, erneut mit 3 x 50 mL Methanol gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet und analysiert.

Tabelle 1: Reaktionsbedingungen für durchgeführte Copolymerisationen in Wasser-Methanol-Gemisch

| Nr | Molares Verhältnis <i>tert</i> -Butylmethacrylat/Methacrylamid | K ₂ S ₂ O ₈ [mol-%] | T [°C] | Reaktions- dauer [h] | Ausbeute [%] | Amid- Gehalt ¹⁾ [mol-%] |
|----|--|---|-----------|-------------------------|-----------------|--|
| 3a | 1 / 1 | 2 | RT | 4 | 66 | 30 |
| 3b | 1 / 1 | 4 | RT | 4 | 62 | 23 |
| 3c | 1 / 1 | 4 | 40 | 4 | 70 | 20 |
| 3d | 1 / 1 | 4 | RT | 4 | 75 | 32 |

¹⁾ Aus N-Gehalt (Elementaranalyse), Infrarotspektroskopie

Beispiel 4:

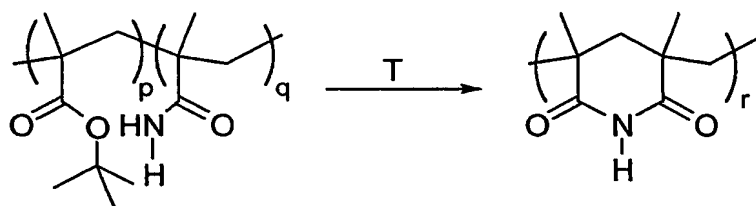
Ein 100 mL-Dreihals-Kolben ausgestattet mit einer Stickstoff-Zufuhr wurde dreimal evakuiert und mit Stickstoff belüftet. 2.55 g (20 mmol) Methacrylamid wurden in 30 mL entgastem, destillierten Wasser gelöst. Nun wurden unter Rühren und im Stickstoff-Gegenstrom 2.84 g (30 mmol) *tert*-Butylmethacrylat hinzugefügt. Die Emulsion wurde 10 min unter Stickstoff-Atmosphäre gerührt und anschliessend auf die jeweilige Reaktionstemperatur erhitzt. Die Copolymerisation wurde durch Zugabe der Initiatoren (0.27 g (1 mmol) K₂S₂O₈ und 0.19 g (1 mmol) Na₂S₂O₅) initiiert. Die Copolymerisation wurde nach der jeweiligen Reaktionsdauer (Tabelle 2) durch Hinzufügen von 0.1 g Methylhydrochinon als Inhibitor beendet. Das ausgefallene Copolymer wurde abfiltriert, mit 200 mL Methanol gewaschen, abfiltriert, erneut mit 3 x 50 mL Methanol gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet und analysiert.

Tabelle 2: Reaktionsbedingungen für durchgeführte Copolymerisationen in Wasser

| Nr | Molares Verhältnis <i>tert</i> -Butylmethacrylat/Methacrylamid | K ₂ S ₂ O ₈ [mol-%] | T [°C] | Reaktions- dauer [h] | Ausbeute [%] | Amid- Gehalt ¹⁾ [mol-%] |
|----|--|---|-----------|-------------------------|-----------------|--|
| 4a | 1 / 1 | 2+2 | 20 | 24 | 86 | 36 |
| 4b | 1 / 1.5 | 2 | 20 | 24 | 90 | 49 |
| 4c | 1 / 1.5 | 2 | 40 | 8 | 80 | 54 |
| 4d | 1 / 1.5 | 2 | 50 | 6 | 78 | 48 |

¹⁾ Aus N-Gehalt (Elementaranalyse), Infrarotspektroskopie

Thermolyse der Copolymere zu Poly(methacrylimiden)



Beispiele 5-9: Schäumen des Copolymers aus Beispiel 1

Das Copolymer aus Beispiel 1 wurde fein pulverisiert und zu Tabletten mit 12.5 mm (Beispiele 5, 8, 9) bzw. 40 mm (Beispiele 6, 7) Durchmesser verarbeitet. Die Tabletten wurden durch Erwärmen unter den in Tabelle 3 angegebenen Bedingungen geschäumt. Die Zusammensetzung des Copolymerschaumes wurde mit NMR, die Glasübergangstemperaturen mit DSC bestimmt.

Tabelle 3: Schäumen des Copolymers aus Beispiel 1

| Nr | Schäumen | Massenverlust | Imid/Amid/Anhydrid | T _g | Dichte |
|----|----------|---------------|--------------------|----------------|-------------------|
| | min/°C | Gew. % | mol% | °C | kg/m ³ |
| 5 | 130/190 | 25 | 23/22/55 | 125 | 443 |
| 6 | 120/250 | 52 | 73/0/27 | 213 | 274 |
| 7 | 115/250 | 51 | 78/0/22 | 214 | 252 |
| 8 | 42/240 | 42 | 71/0/29 | 211 | 600 |
| 9 | 95/250 | 71 | 58/0/42 | 215 | 500 |

Beispiele 10-12: Schäumen des Copolymers aus Beispiel 2

Das Copolymer aus Beispiel 2 wurde fein pulverisiert und zu Tabletten mit 12.5 mm Durchmesser verarbeitet. Die Tabletten wurden durch Erwärmen unter den in Tabelle 4 angegebenen Bedingungen geschäumt. Die Zusammensetzung des Copolymerschaumes wurde mit NMR, die Molekulargewichte mit Volumenausschlusschromatographie bezogen auf PS Standards und die Glasübergangstemperaturen mit DSC gestimmt.

Tabelle 4: Schäumen des Copolymers aus Beispiel 2

| Nr | Schäumen | Massenverlust | Imid/Amid/Anhydrid | M _w /M _n | T _g | Dichte |
|----|----------|---------------|--------------------|--------------------------------|----------------|-------------------|
| | min/°C | Gew. % | mol% | kg/mol | °C | kg/m ³ |
| 10 | 92/220 | 26 | | 23/12.4 | 163 | 264 |
| 11 | 56/250 | 37 | | 36.8/11.7 | 153 | 334 |
| 12 | 192/215 | 47 | 73/0/27 | 21.9/9.1 | 210 | |

Vergleichsbeispiel 1:

Zu einem Gemisch aus 5700g Methacrylsäure, 4380g Methacrylnitril und 31g Allylmethacrylat wurden als Treibmittel 330g Isopropanol und 100g Formamid zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 4g tert.-Butylperpivalat, 3,2g tert.-Butylper-2-ethyl-hexanoat, 10g tert.-Butylperbenzoat, 10,3g Cumylperneodecanoat, 22g Magnesiumoxid, 15g Trennmittel (PAT 1037a) und 0,07g Hydrochinon hinzugefügt.

Diese Mischung wurde 68 h bei 40°C und in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50x50 cm und einer 18,5mm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 32h einem von 32°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen.

Die darauffolgende Schäumung erfolgte 2h 25min bei 205°C. Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 235 kg/m³ auf.

Vergleichsbeispiel 2:

Ein Schaumstoff mit einem Raumgewicht von 71 kg/m³ wurde gemäß DE 33 46 060 hergestellt, wobei 10 Gew.-Teile DMMP als Flammschutzmittel eingesetzt wurden.

Hierzu wurden einer Mischung aus gleichen Mol-Teilen an 5620g Methacrylsäure und 4380g Methacrylnitril 140g Formamid und 135g Wasser als Treibmittel zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 10,0g tert.-Butylperbenzoat, 4,0g tert.-Butylperpivalat, 3,0g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat und 10,0g Cumylperneodecanoat als Initiatoren beigefügt. Darüber hinaus wurden dem Gemisch 1000g Dimethylmethanphosphonat (DMMP) als Flammschutzmittel zugefügt. Schließlich enthielt die Mischung 20g Trennmittel (MoldWiz) und 70g ZnO und 0,07g Hydrochinon.

Diese Mischung wurde 92h bei 40°C in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50*50cm und einer 2,2cm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 17,25h einem von 40°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauffolgende Schäumung erfolgte 2h bei 215°C.

Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 71 kg/m³ auf.

Vergleichsbeispiel 3

Hierzu wurden einer Mischung an 5700g Methacrylsäure und 4300g Methacrylnitril 140g Formamid und 135g Wasser als Treibmittel zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 10,0g tert.-Butylperbenzoat, 4,0g tert.-Butylperpivalat, 3,0g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat und 10g Cumylperneodecanoat als Initiatoren beigelegt. Darüber hinaus wurden dem Gemisch 1000g Dimethylmethanphosphonat (DMMP), als Flammenschutzmittel zugelegt. Schließlich enthielt die Mischung 15g Trennmittel (PAT) und 70g ZnO und 0,07g Hydrochinon.

Diese Mischung wurde 92h bei 40°C in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50*50cm und einer 2,2cm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 17,25h einem von 40°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauffolgende Schäumung erfolgte 2h bei 220°C.

Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 51 kg/m³ auf.

Vergleichsbeispiel 4

Es wurde im Wesentlichen verfahren, wie im Fall des Vergleichsbeispiel 2, außer daß die Schäumung bei 210°C erfolgte und das Raumgewicht des erhaltenen Schaumes daraufhin 110 kg/m³ betrug.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten aus
A) (Meth)acrylamiden (A) der Formel I



wobei gilt:



R^2 ist ein Alkyl- oder Arylrest mit bis zu 36 C-Atomen, der zusätzlich Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel-, und Phosphoratome in Form von typischen organischen Funktionalitäten, wie Ether-, Alkohol-, Säure-, Ester-, Amid-, Imid-, Phosphonsäure-, Phosphonsäureester, Phosphorsäureester, Phosphinsäure-, Phosphinsäureester-, Sulfonsäure-, Sulfonsäureester-, Sulfinsäure-, Sulfinsäureesterfunktion, Silicium-, Aluminium- und Boratome oder auch Halogene wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod enthalten kann, kann Methyl, Ethyl, Propyl, 2-Propyl, Butyl, tert-Butyl, Hexyl, Ethylhexyl, Octyl, Dodecyl, Octadecyl, oder $-\text{R}_3\text{-PO(OR}_4)_2$; wobei R_3 einen Alkylrest mit bis zu 12 C-Atomen ist und R_4 ein Alkyl mit bis zu 4 C-Atomen ist, Methylendimethylphosphonat, Methylendiethylphosphonat bedeuten.

B) Alkyl(meth)acrylestern $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}^1\text{COOR}^5$

wobei gilt: R^1 hat die oben angegebenen Bedeutungen. R^5 kann die Bedeutungen iso-Propyl oder tert-Butyl annehmen oder iso-Butyl annehmen, ferner kann R^5 auch ein längerkettiger sekundärer oder ein längerkettiger tertiärer Alkohol sein.

C) einem wasserhaltigen Verdünnungsmittel
und gegebenenfalls weiterer, mit A) oder B) copolymerisierbarer Monomere,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Monomere A) und B) in einem Molverhältnis von 1:10 bis 10:1
eingesetzt werden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomeren A) und B) in einem Molverhältnis von 1:5 und 5:1 eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomeren A) und B) in einem Molverhältnis von 1:2 bis 2:1 eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Verdünnungsmittel C) ein Gemisch aus Methanol, Wasser und ggf. weiteren organischen Lösungsmitteln eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verdünnungsmittel C) zu mehr als 50 Gew.-% aus Wasser besteht.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verdünnungsmittel C) zu mehr als 80 Gew.-% aus Wasser besteht.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomer (B) tert-Butylmethacrylat verwendet wird.

8. Verfahren gemäß ein Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymerisat durch Erwärmen unter Abspaltung gasförmiger Reaktionsprodukte zu einem Polymethacrylimid umgesetzt wird.
9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkylester des Copolymerisats zunächst durch Katalyse gespalten werden und das Reaktionsprodukt in einem zweiten Schritt durch Erwärmen zu einem Polymethacrylimid umgesetzt wird.
10. Zusammensetzung enthaltend Copolymerisat gemäß einem der oben stehenden Ansprüche sowie zusätzliche Treibmittel.
11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Treibmittel um einen Alkohol mit 3-8 Kohlenstoffatomen, Harnstoff, N-Monomethyl- und/oder N,N'-Dimethylharnstoff, Ameisensäure, Formamid und/oder Wasser handelt.
12. Verfahren zur Herstellung von Schaumstoff, dadurch gekennzeichnet, dass man Copolymerisat oder eine Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 zu einem Formkörper verpresst und anschließend durch Erwärmen aufschäumt.
13. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 11 erhältlichen Copolymerisate als allgemeine Formmasse.
14. Verwendung der Formmasse nach Anspruch 13 zur Herstellung von Schäumen.

15. Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffkörpern, dadurch gekennzeichnet, dass man Formmasse gemäß Anspruch 13 durch Schaumextrusion oder Schaumspritzguss verarbeitet.
16. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 9 erhältlichen Copolymerisate zur Verwendung bzw. Herstellung von Beschichtungsmitteln.
17. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 9 erhältlichen Copolymerisate zur Verwendung bzw. Herstellung von Membranmaterialien.
18. Verwendung der in den Ansprüchen 12, 14 und 15 genannten Schäume in Sandwichkonstruktionen.
19. Verwendung der nach einem der vorstehenden Ansprüche herstellbaren Schäume oder Sandwichkonstruktionen in Raum-, Luft-, Wasser- oder Landfahrzeugen.

ZUSAMMENFASSUNG

Verfahren zur Herstellung von Polymethacrylimiden in zwei Schritten: 1) Radikalische Copolymerisation von (Meth)acrylamiden (A, $(\text{Me}, \text{H})\text{HC}=\text{CHCONHR}_2$) und Alkyl(meth)acrylester (B) sowie gegebenenfalls weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart eines wasserhaltigen Verdünnungsmittels. Die Monomere (A) umfassen neben Acrylamid und Methacrylamid auch (Meth)acrylamide, die am Stickstoff substituiert sind ($\text{R}_2 \neq \text{H}$). Bei den Monomeren (B) handelt es sich um (Meth)acrylester von sekundären oder tertiären Alkoholen, bevorzugt um tert-Butylmethacrylat. 2) Thermische oder katalytische Umsetzung der Copolymerisate aus 1) zu Polymethacrylimid bzw. für $\text{R}_2 \neq \text{H}$ zu N-substituierten Polymethacrylimiden unter Abspaltung von Alkenen.